

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



RECEIVED	
17 FEB 2005	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 006 113.0

Anmeldetag: 06. Februar 2004

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Trägern für Katalysatoren

IPC: B 01 J 32/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 05. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
 Der Präsident
 Im Auftrag

Kahle

Verfahren zur Herstellung von Trägern für Katalysatoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren sowie die
5 entsprechenden Träger für Katalysatoren.

Polymerisationen erfolgen großtechnisch vielfach als Gasphasen- oder
Suspensionspolymerisationen, wofür sich homogene Katalysatoren nur bedingt eignen. Es tritt
häufig eine Agglomeration auf mit der Folge, dass sich der Katalysator beispielsweise an den
10 Reaktorwänden etc. ablagert. Weiterhin ergeben homogene Katalysatoren mehlartige
Polymerisate, die nicht gefördert werden können. Diese können sich leicht elektrostatisch aufladen,
was zu Staubexplosionen führen kann. Aus diesem Grund wurden geträgerte Katalysatoren
entwickelt.

15 Polymerisationskatalysatoren, die anorganische Verbindungen wie Silicium- bzw.
Aluminiumoxide, beispielsweise Kieselgel oder modifiziertes Kieselgel als Trägermaterial
enthalten, spielen eine wesentliche Rolle für die Herstellung von Polymeren. Die
Zusammensetzung des Trägermaterials hat dabei ebenso wie die des Katalysators einen
entscheidenden Einfluss auf die Leistung des Katalysators im Polymerisationsverfahren, die
20 Aktivität des Katalysators sowie die Struktur und die Eigenschaften des entstehenden Polymers.

Bei der Verwendung von Trägern tritt als Nachteil im Vergleich zur homogenen Polymerisation ein
Rückgang der Aktivität des Katalysators auf. Im Stand der Technik bekannte granuläre Träger
weisen beispielsweise eine niedrige Produktivität bei einem hohen Feinanteil auf, was zu einem
25 unwirtschaftlichen Verfahren führt.

Verfahren zur Herstellung von Kieselgelen als Trägermaterial für Katalysatoren sind im Stand der
Technik wohlbekannt. Ein grundlegendes Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials sowie
eines Katalysators zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen wird beispielsweise in der DE-
30 A 25 40 279 offenbart. Dabei geht man von einem kugelförmigen Kieselsäure-Hydrogel aus, das
einen Teilchendurchmesser von 1 mm bis 8 mm aufweist.

In der WO 97/48742 werden locker aggregierte Katalysatorträgerzusammensetzungen offenbart,
die eine Teilchengröße von 2 μm bis 250 μm und eine spezifische Oberfläche von 100 m^2/g bis
35 1000 m^2/g aufweisen, wobei die Trägerteilchen Teilchen von anorganischem Oxid mit einer
mittleren Teilchengröße von weniger als 30 μm und einen Binder, der diese Teilchen locker
aneinander bindet, enthalten.

FW

Gegenstand der WO 97/48743 sind fragile, agglomerierte Katalysatorträgerteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 2 µm bis 250 µm und einer spezifischen Oberfläche von 1 m²/g bis 1000 m²/g, die durch Sprühtrocknung von Primärpartikeln mit einer mittleren Teilchengröße von 3 µm bis 10 µm hergestellt werden. Die Primärpartikel zur Herstellung der agglomerierten Katalysatorträgerteilchen werden hierbei auf Basis einer Aufschlämmung von trocken und optional nass vermahlenden anorganischen Oxidpartikeln in Wasser gebildet.

In der EP 1 120 158 werden Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren offenbart, die ein teilchenförmiges anorganisches Oxid als Träger enthalten, welches aus Teilchen besteht, die sich aus Primärpartikeln mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 µm bis 10 µm zusammensetzen und die zwischen den Primärpartikeln Hohlräume enthalten.

Die Nachteile der fragilen agglomerierten Katalysatorträgerteilchen liegen insbesondere darin, dass diese Polymerisate erzeugen, deren Feinanteil sehr hoch ist. Der Begriff "Feinanteil" bezeichnet Anteile des Polymerisates, die kleiner als 250 µm sind.

Ein hoher Feinanteil kann zu Nachteilen im Polymerisationsverfahren, beispielsweise im Reaktor bzw. bei der Entspannung, zu einer schlechten Handhabbarkeit des Polymerisats, beispielsweise beim Transport, wie auch zu Nachteilen des Polymerprodukts, beispielsweise bei der Fließfähigkeit, führen.

Beispielsweise kann ein hoher Feinanteil dazu führen, dass sich der Feinanteil im Reaktor aufladen kann, dass sich im Reaktor Beläge bilden oder sich der Feinanteil, insbesondere im Gasphasenverfahren, beispielsweise in Leitungen, insbesondere in den Austragsleitungen, festsetzt und diese verstopfen kann. Dies kann ein Abschalten der Anlage notwendig machen. Weiterhin kann ein hoher Feinanteil, insbesondere im Suspensionsverfahren, zu Nachteilen beispielsweise im downstream-Bereich führen. So kann ein hoher Feinanteil dazu führen, dass der Feinanteil in Lösemitteln wie Kohlenwasserstoffen, oder auch beispielsweise mit zur Polymerisation zugesetztem Hexen, zu einem Verkleben des Polymerisates beispielsweise im Entspannungsbehälter führt.

Ein hoher Feinanteil kann weiterhin den Transport oder die Förderung des Polymerisats, insbesondere bei pneumatischer Förderung, beeinträchtigen. Weiterhin kann ein hoher Feinanteil in Förderleitungen oder auch bei einer Lagerung der Polymere, beispielsweise in Silos, zu einer Separation des Feinanteils oder einer elektrostatischen Aufladbarkeit führen. Eine elektrostatische Aufladung kann zu sogenannten Staubexplosionen bei der Förderung oder der Lagerung des Polymerisats führen. Weiterhin können durch einen hohen Feinanteil die Fließfähigkeit oder die Rieselfähigkeit des Polymers beeinträchtigt werden. Beispielsweise kann

sich eine beeinträchtigte Fließfähigkeit im Extruder insbesondere an den Extruderschnecken nachteilig auswirken.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Trägern für Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, sowie Träger für Katalysatoren, die wenigstens einen der vorgenannten Nachteile des Standes der Technik überwinden.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren, umfassend die Schritte:

- 10 a) Herstellung eines Hydrogels;
- b) Vermahlen des Hydrogels zu einem feinpartikulären Hydrogel;
- c) Erzeugung eines Slurries auf Basis des feinpartikulären Hydrogels;
- d) Trocknen des das feinpartikuläre Hydrogel umfassenden Slurries unter Erhalt des Trägers für Katalysatoren,

15 wobei man im Schritt b) ein feinpartikuläres Hydrogel erzeugt, wobei:

- wenigstens 5 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 3 \mu\text{m}$; und/oder
- wenigstens 40 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$; und/oder
- 20 - wenigstens 75 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$,

aufweisen.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft erfindungsgemäß herstellbare Träger für Katalysatoren sowie deren Verwendung für die Herstellung geträgerter Katalysatoren insbesondere für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen.

30

Träger im Sinne dieser Erfindung sind die Partikel, die gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugbar sind. Diese Partikel können als Träger für Katalysatoren dienen. Ferner können die erfindungsgemäß herstellbaren Partikel auch selbst eine katalytische Aktivität aufweisen.

35

Im Sinne dieser Erfindung handelt es sich in Schritt b) vorzugsweise um Hydrogel-Partikel und nicht um Xerogel-Partikel oder Oxid-Partikel. Angaben zu Partikelgröße, Durchmesser oder der mittleren Partikelgröße beziehen sich auf Hydrogel-Partikel.

Hydrogele bezeichnen Wasser-enthaltende Gele anorganischer Hydroxide, bevorzugt auf der Basis von Silicium, die als dreidimensionales Netzwerk vorliegen. Xeroge bezeichnen Gele, welchen Wasser entzogen wurde, beispielsweise durch Lösemittelaustausch oder Trocknen, so dass der Wassergehalt des Gels weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels, beträgt.

Bevorzugt liegt der Wassergehalt des erfindungsgemäß herstellbaren Hydrogels bei wenigstens 80 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrogels.

10

Unter dem Begriff "Hydrogel" sind im Sinne dieser Erfindung alle zur Herstellung von Trägern geeigneten Hydrogele, bevorzugt auf der Basis von anorganischen Hydroxiden, zu verstehen. Vorzugsweise bezeichnet der Begriff "Hydrogel" Hydrogele auf Basis von siliciumhaltigen Ausgangsstoffen, bevorzugt werden Hydrogele auf Basis von Kieselsäure unter dem Begriff "Hydrogel" verstanden.

15

Die Herstellung eines Kieselsäure-Hydrogels erfolgt vorzugsweise durch saure oder basische Fällung aus Wasserglas. Die Herstellung des Hydrogels erfolgt bevorzugt durch Einbringen einer Natrium- bzw. Kalium-Wasserglaslösung in einen unter Drall stehenden Strom einer Mineralsäure, z.B. Schwefelsäure. Anschließend wird das entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium mittels einer Düse versprüht. Das dabei eingesetzte Düsenmundstück führt nach Erstarrenlassen des Hydrosols in dem gasförmigen Medium zu Hydrogel-Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße, die durch die Auswahl der Düse in einem Bereich von beispielsweise 1 mm bis 20 mm variiert werden kann. Vorzugsweise weisen die Hydrogel-Teilchen eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 2 mm bis 10 mm, bevorzugt im Bereich von 5 mm bis 6 mm auf. Das Waschen der Hydrogel-Teilchen kann beliebig erfolgen, bevorzugt mit ca. 50°C bis 80 °C warmem, schwach ammoniakalischem Wasser in einem kontinuierlich verlaufenden Gegenstromprozess.

20

25

30 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform können die Hydrogel-Teilchen vor dem Waschen und/oder nach dem Waschen mit der alkalischen Lösung optional einem Alterungsschritt im Bereich von 1 Stunde bis 100 Stunden, bevorzugt im Bereich von 5 Stunden bis 30 Stunden, unterzogen werden, wodurch Porenvolumen, Oberfläche und/oder mittlerer Porenradius des Trägers einstellbar sind.

35

Die Hydrogel-Teilchen können gesiebt und Fraktionen mit bevorzugtem Durchmesser isoliert werden.

40

Das erfindungsgemäße Hydrogel wird vorzugsweise nicht auf Basis einer Aufschlämmung von Oxiden und/oder Xerogelen in Wasser oder einem anderen Lösemittel gebildet. Ein

erfindungsgemäß verwendbares Hydrogel ist vorzugsweise ein nach einem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestelltes Kieselsäure-Hydrogel.

5 Neben dem Versprühen eines Hydrosols sind ebenfalls andere im Stand der Technik bekannte Verfahren zur Herstellung des Hydrogels verwendbar. Beispielsweise können zur Herstellung erfindungsgemäßer Träger ebenso Hydrogele, vorzugsweise Kieselsäure-Hydrogele, verwendet werden, die auf im Stand der Technik bekannte Weise, beispielsweise aus siliciumhaltigen Ausgangsstoffen wie Alkalimetallsilikaten, Alkylsilikaten und/oder Alkoxysilanen, herstellbar sind.

10 Die Größe verwendbarer Hydrogel-Teilchen kann in weiten Bereichen, beispielsweise in Bereichen von einigen Mikrometern bis zu einigen Zentimetern, variieren. Die Größe verwendbarer Hydrogel-Teilchen liegt bevorzugt im Bereich von 1 mm bis 20 mm, ebenso können jedoch auch sogenannte Hydrogel-Kuchen verwendet werden. Vorteilhafter Weise können Hydrogel-Teilchen, die eine Größe im Bereich ≤ 6 mm aufweisen, verwendet werden. Diese
15 fallen beispielsweise als Nebenprodukt bei der Herstellung von granulären Trägern an.

Gemäß Schritt a) herstellbare Hydrogele sind vorzugsweise weitgehend kugelförmig. Gemäß Schritt a) herstellbare Hydrogele weisen weiterhin bevorzugt eine glatte Oberfläche auf. Gemäß Schritt a) herstellbare Kieselsäure-Hydrogele weisen bevorzugt einen Feststoffgehalt im Bereich
20 von 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 17 Gew.-%, berechnet als SiO_2 , auf.

Vorzugsweise erzeugt man im Schritt b) ein feinpartikuläres Hydrogel, wobei der Feststoffgehalt des Hydrogels im Bereich von > 0 Gew.-% bis ≤ 25 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-%
25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 8 Gew.-% bis 13 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 9 Gew.-% bis 12 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 Gew.-% bis 11 Gew.-%, berechnet als Oxid, liegt. Besonders bevorzugt erzeugt man im Schritt b) ein feinpartikuläres Kieselsäure-Hydrogel, wobei der Feststoffgehalt des Hydrogels im Bereich von > 0 Gew.-% bis ≤ 25 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorzugsweise im
30 Bereich von 8 Gew.-% bis 13 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 9 Gew.-% bis 12 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 Gew.-% bis 11 Gew.-%, berechnet als SiO_2 , liegt. Die Einstellung des Feststoffgehaltes erfolgt bevorzugt durch Verdünnung, beispielsweise durch Zugabe von vollentsalztem Wasser.

35 Das Hydrogel wird zu einem feinpartikulären Hydrogel vermahlen, wobei man das Hydrogel erfindungsgemäß zu sehr feinen Partikeln vermahlt. Erfindungsgemäß erzeugt man im Schritt b) ein Hydrogel, wobei:

- wenigstens 5 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 3 \mu\text{m}$; und/oder

- wenigstens 40 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, und/oder
- wenigstens 75 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$,

5 aufweisen.

Werden im Sinne dieser Erfindung Angaben in Vol.-% oder Gew.-% gemacht, versteht es sich von selbst, dass die jeweiligen Anteile in Vol.-% oder Gew.-% so gewählt werden, dass diese 100 Vol.-% oder 100 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Gesamtzusammensetzung, nicht
10 überschreiten.

Die Vorteile des Trägers, welcher aus erfindungsgemäß vermahlenden Hydrogel-Partikeln herstellbar ist, ergeben sich dadurch, dass der Träger bevorzugt ein kompaktes Gefüge aufweist. Ohne auf eine bestimmte Theorie festgelegt zu sein, wird angenommen, dass sich die erfindungsgemäßen Hydrogel-Partikel in hoher Packungsdichte bei der Bildung des Trägers zusammenlagern können.
15

Vorteilhafter Weise weisen Katalysatorsysteme umfassend erfindungsgemäß herstellbare Trägern, welche aus gemäß Schritt b) erzeugbaren Hydrogelpartikeln herstellbar sind, eine besonders gute Produktivität auf.
20

Eine bevorzugte Verteilung der Partikelgrößen weist das feinpartikuläre Hydrogel auf, wenn wenigstens 75 Vol.-%, bevorzugt wenigstens 80 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 90 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 30 \mu\text{m}$, weiterhin vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 25 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 20 \mu\text{m}$, noch bevorzugter im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 18 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 16 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 15 \mu\text{m}$, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 14 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 13 \mu\text{m}$, weiterhin ganz besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, ferner ganz besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 11 \mu\text{m}$, aufweisen.
25
30

Eine weiterhin bevorzugte Verteilung der Partikelgrößen weist das feinpartikuläre Hydrogel auf, wenn wenigstens 75 Vol.-%, bevorzugt wenigstens 80 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 90 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 30 \mu\text{m}$, weiterhin vorzugsweise im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 25 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 20 \mu\text{m}$, noch bevorzugter im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 18 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 16 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 15 \mu\text{m}$, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 14 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt
35
40

im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 13 \mu\text{m}$, weiterhin ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, ferner ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 11 \mu\text{m}$, aufweisen.

- 5 Eine besonders bevorzugte Verteilung der Partikelgrößen weist das feinpartikuläre Hydrogel auf, wenn wenigstens 75 Vol.-%, bevorzugt wenigstens 80 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 90 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 30 \mu\text{m}$, weiterhin vorzugsweise im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 25 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 20 \mu\text{m}$, noch bevorzugter im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 18 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 16 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 15 \mu\text{m}$, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 14 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 13 \mu\text{m}$, weiterhin ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, ferner ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 11 \mu\text{m}$, aufweisen.

- 20 Die aus den erfindungsgemäßen Hydrogelpartikeln herstellbaren Träger zeichnen sich vorzugsweise durch eine hohe Homogenität aus. Eine hohe Homogenität des Trägers kann dazu führen, dass die Aufbringung eines Katalysators auf den Träger ebenfalls in hoher Homogenität erfolgen kann und die Polymerisationsprodukte höhere Molekulargewichte aufweisen können.

- 25 Es ist bevorzugt, dass das feinpartikuläre Hydrogel eine enge Verteilung der Partikelgrößen aufweist. Beispielsweise können wenigstens 40 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 50 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 10 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 8 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 7 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 6,5 \mu\text{m}$, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 6 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 5,5 \mu\text{m}$, weiterhin ganz besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 5 \mu\text{m}$, ferner ganz besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 4,5 \mu\text{m}$ aufweisen:

- 30 Weiterhin können bevorzugt wenigstens 40 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 50 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 10 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 8 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 7 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 6,5 \mu\text{m}$, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 6 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 5,5 \mu\text{m}$, weiterhin ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 5 \mu\text{m}$, ferner ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 4,5 \mu\text{m}$ aufweisen.

- In weiterhin vorteilhafter Weise können bevorzugt wenigstens 40 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 50 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 10 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 8 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 7 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 6,5 \mu\text{m}$, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 6 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 5,5 \mu\text{m}$, weiterhin ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 5 \mu\text{m}$, ferner ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 4,5 \mu\text{m}$ aufweisen.
- 10 In vorteilhafter Weise weisen wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10 Vol.-%, der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,8 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,5 \mu\text{m}$, auf. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10 Vol.-%, der
- 15 Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,4 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,2 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,0 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,8 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,6 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweisen.
- 20 In weiterhin vorteilhafter Weise weisen wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10 Vol.-%, der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,8 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,5 \mu\text{m}$, auf. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn
- 25 wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10 Vol.-%, der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,4 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,2 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,0 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,8 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,6 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweisen.
- 30 In besonders vorteilhafter Weise weisen wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10 Vol.-%, der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,8 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,5 \mu\text{m}$, auf. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn
- 35 wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10 Vol.-%, der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,4 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,2 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,0 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,8 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,6 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$
- 40

$\mu\text{m} \leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweisen. Besonders vorteilhaft weisen wenigstens 10 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,5 \mu\text{m}$ bis $\leq 3 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $\geq 0,5 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,5 \mu\text{m}$ auf.

5 Bevorzugt ist, dass man im Schritt b) ein feinpartikuläres Hydrogel, welches eine vorzugsweise enge Verteilung der Partikelgrößen aufweist, erzeugt, wobei:

- wenigstens 10 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,5 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,0 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,8 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,6 \mu\text{m}$; und/oder
- wenigstens 50 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 8 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 7 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 5 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 4 \mu\text{m}$, und/oder
- wenigstens 90 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 21 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 16 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 14 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$,

aufweisen.

20

Ferner können

- wenigstens 5 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 2 \mu\text{m}$; und/oder
- wenigstens 10 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 1 \mu\text{m}$,

25

aufweisen.

Das Hydrogel kann eine mittlere Partikelgröße im Bereich von $\geq 1 \mu\text{m}$ bis $\leq 8 \mu\text{m}$ aufweisen.

Bevorzugt weist das Hydrogel eine mittlere Partikelgröße im Bereich von $\geq 1,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 6 \mu\text{m}$,

30

weiterhin bevorzugt im Bereich von $\geq 1,5 \mu\text{m}$ bis $\leq 5 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 2 \mu\text{m}$ bis $\leq 4 \mu\text{m}$ auf.

Die Angabe der erfindungsgemäßen Partikelgrößen bezieht sich auf Hydrogelpartikel im Sinne der Erfindung, vorzugsweise nicht auf Partikel eines Gels, dem Wasser entzogen wurde, oder eines Oxids. Die Größe der Hydrogelpartikel kann sich durch das Trocknen eines Gels auf bis zu ein Zehntel der Größe des nicht getrockneten Hydrogels verringern. Die Angabe der Größe der erfindungsgemäßen Hydrogelpartikel bezieht sich vorzugsweise auf ein Hydrogel, dem bis zu seiner Vermahlung kein Wasser entzogen wurde. Die Angabe der Partikelgröße bezieht sich vorzugsweise nicht auf Partikel, die aus der Aufschlämmung von anorganischen Oxiden, Oxid-
/Hydroxiden und/oder Xerogelen in Wasser oder einem anderen Lösemittel gebildet wurden. Die

40

angegebenen Größen der erfindungsgemäß herstellbaren Hydrogel-Partikel beziehen sich somit vorzugsweise auf Partikel, die sich deutlich von den im Stand der Technik verwendeten Teilchen unterscheiden.

5 Erfindungsgemäß wird im Schritt b) vorzugsweise ein Hydrogel vermahlen. Das Hydrogel kann während dieses Schrittes des Vermahlens Zusätze von anorganischen Oxiden, Oxid-/Hydroxiden und/oder Xerogelen aufweisen. Das Hydrogel wird vorzugsweise feucht und/oder nass zu einem feinpartikulären Hydrogel vermahlen. Ein feuchtes oder nasses Vermahlen bezieht sich auf das Vermahlen eines Hydrogels, welches bis zum Zeitpunkt des Vermahlens vorzugsweise nicht
10 getrocknet wird und/oder dem bis zum Vermahlen vorzugsweise kein Wasser entzogen wurde. Weiterhin werden die Bedingungen des Vermahlens derart ausgewählt, dass dem Hydrogel während des Vorgangs des Vermahlens vorzugsweise kein Wasser entzogen wird. Das Hydrogel wird in Schritt b) vorzugsweise nicht trocken vermahlen.

15 "Oxid/-Hydroxide" bezeichnen im Sinne dieser Erfindung Verbindungen, die einen geringeren Wassergehalt als ein Hydrogel aufweisen, ohne dass der Verbindung das Wasser bis zur Bildung des entsprechenden Oxids entzogen wurde.

Das Vermahlen des Hydrogels kann in einer geeigneten Mühle, beispielsweise einer Stift- oder
20 einer Pralltellermühle erfolgen, bevorzugt wird das Hydrogel in einer Rührwerkskugelmühle nassvermahlen. Das Vermahlen des Hydrogels kann in einem Schritt und/oder in einer Mühle oder in mehreren Schritten und/oder verschiedenen Mühlen erfolgen. Bevor das Hydrogel fein vermahlen wird, kann das Hydrogel vorzerkleinert oder vorvermahlen werden.

25 Die vorteilhaften Eigenschaften des Trägers für Katalysatoren ergeben sich durch das erfindungsgemäße feine Vermahlen der Hydrogelpartikel. Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger führen nach Aufbringen von Katalysatorverbindungen zu geträgerten Katalysatoren, die in bevorzugten Ausführungsformen eine überraschend hohe Produktivität aufweisen. Dies ist insbesondere überraschend, da entsprechend der allgemeinen
30 Lehre sehr kleine, fein vermahlene, Hydrogel-Partikel zu Trägerpartikeln führen, die eine sehr hohe Packungsdichte aufweisen, was eine Abnahme der Produktivität des Katalysators bewirken würde.

Die feinpartikulären Hydrogelpartikel können nach dem Vermahlen gesiebt werden. Auf Basis des
35 feinpartikulären Hydrogels erzeugt man einen Slurry, umfassend feinpartikuläres feuchtes Hydrogel, vorzugsweise Kieselsäure-Hydrogel. Der Begriff "Slurry" hat im Sinne dieser Erfindung die Bedeutung einer Maische. Die Erzeugung eines Slurries kann beispielsweise ein Einstellen des Feststoffgehaltes, eine Einstellung des pH-Wertes, eine Einstellung der Viskosität, eine Zugabe von Hydroxiden, Oxid-/Hydroxiden, Oxiden und/oder Salzen, Zusätzen und/oder
40 Füllstoffen umfassen.

In vorteilhaften Ausführungsformen kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, dem Slurry und/oder dem Hydrogel im Schritt b) insbesondere vor dem Vermahlen Zusätze zuzusetzen. Ein Zusetzen im Schritt b) hat im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise die Bedeutung, dass die Zusätze
 5 bevorzugt vor dem Vermahlen zugesetzt werden und vorzugsweise mit dem Hydrogel vermahlen werden. Vorzugsweise kann das erfindungsgemäße Verfahren im Schritt b) die Zugabe von Stoffen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze, Zusätze und/oder Füllstoffe umfassen und/oder es kann vorzugsweise eine Einstellung des pH-Wertes in Schritt b) vorgesehen sein.

10

Geeignete anorganische Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, und/oder Oxide sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, und/oder Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans, des Zirkoniums und/oder eines der Metalle der I. oder der II. Hauptgruppe des Periodensystems und/oder Mischungen davon. Bevorzugt setzt man dem
 15 Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry anorganische Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 und/oder Mischungen davon, zu. Ganz besonders bevorzugt sind anorganische Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Al_2O_3 , AlOOH , AlPO_4 und/oder ZrO_2 . Bevorzugt sind ferner Magnesiumoxid und/oder
 20 Schichtsilikate. Es können auch Mischoxide wie Aluminiumsilikate oder Magnesiumsilikate eingesetzt werden. Zugesetzt werden können frisch herstellbare Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze, aber auch kommerziell erhältliche Zusammensetzungen. Vorzugsweise werden dem Hydrogel und/oder dem Slurry nass vermahlene, anorganische Hydroxide, Oxid/-Hydroxide und/oder Oxide zugesetzt. Es kann erfindungsgemäß auch vorgesehen sein, dass man
 25 das Hydrogel und/oder den Slurry ohne Zusatz von trocken vermahlenden anorganischen Oxiden ausgewählt aus der Gruppe umfassend SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 und Mischungen davon, erzeugt.

30

Der Anteil an zusetzbaren Hydroxiden, Oxid/-Hydroxiden, Oxiden und/oder Salzen kann in weiten Bereich variieren. Der Anteil zusetzbarer Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze liegt bevorzugt im Bereich von 1 Gew.-% bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Hydrogels und/oder des Slurries. Vorzugsweise setzt man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry anorganische Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze, in einem Bereich von ≤ 10 Gew.-%, bevorzugt von ≤ 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von ≤ 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu. Aluminiumverbindungen können vorzugsweise in
 35 höheren Gewichtsanteilen zugesetzt werden.

40

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass dem Hydrogel und/oder dem Slurry Verbindungen des Aluminiums zugesetzt werden, beispielsweise AlOOH (Pseudoböhmit), AlPO_4 , und/oder Al_2O_3 . Vorzugsweise setzt man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry AlOOH im

Bereich von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu. Weiterhin bevorzugt setzt man dem Hydrogel und/oder dem Slurry AlOOH im Bereich von 3 Gew.-% bis 18 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von 6 Gew.-% bis 12 Gew.-%, ferner
 5 bevorzugt im Bereich von 6 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu.

Die Angabe Gew.-% bezogen auf den Zusatz von Hydroxidverbindungen insbesondere AlOOH ist, wenn nicht anders angegeben, berechnet bezogen auf das Oxid insbesondere Al_2O_3 , bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt berechnet als Oxid.

10

Ferner kann man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry Al_2O_3 im Bereich von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zusetzen. Weiterhin bevorzugt setzt man dem Hydrogel und/oder dem Slurry Al_2O_3 im Bereich von 3 Gew.-% bis 18 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von 6 Gew.-% bis 12 Gew.-%, ferner bevorzugt im Bereich von 6 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu.

15

Aluminiumverbindungen können beispielsweise in Form der kommerziell erhältlichen Produkte Pural SB, Disperal und/oder Apyral, erhältlich bei den Firmen Sasol Ltd. und Nabaltec GmbH zugesetzt werden.

20

AlPO_4 kann dem Hydrogel und/oder dem Slurry in weit variierenden Gewichtsanteilen zugesetzt werden, beispielsweise im Bereich von 30 Gew.-% bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt.

25

Ferner können dem Hydrogel und/oder dem Slurry Hydroxide, Oxid/-Hydroxide und/oder Oxide des Zirkons, beispielsweise Zirkonhydroxid und/oder ZrO_2 zugesetzt werden. Zirkonhydroxid und/oder ZrO_2 wird bevorzugt nass vermahlen. Vorzugsweise kann dem Hydrogel und/oder dem Slurry ZrO_2 im Bereich von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zugesetzt werden.

30

Die zusetzbaren Hydroxide, Oxid/-Hydroxide und/oder Oxide sind bevorzugt nass vermahlen. Weiterhin weisen die Hydroxide, Oxid/-Hydroxide und/oder Oxide vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 1 μm bis 10 μm auf. Die Hydroxide, Oxid/-Hydroxide und/oder Oxide können im Schritt b) mit dem Hydrogel vermahlen werden und/oder getrennt, vorzugsweise nass, vermahlen werden, es kann jedoch auch erfindungsgemäß vorgesehen sein, den das feingemahlene Hydrogel und optional zusetzbare Hydroxide, Oxid/-Hydroxide und/oder Oxide umfassenden Slurry im Schritt c) erneut zu vermahlen, vorzugsweise nass zu vermahlen. Das Vermahlen des Hydrogels und/oder des Slurries kann mehrfach wiederholt werden.

35

In bevorzugten Ausführungsformen kann im Schritt b) eine Zugabe von Verbindungen der Erdalkalimetalle, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide und/oder Oxide von Erdalkalimetallen, beispielsweise von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid vorgesehen sein.

- 5 Vorzugsweise setzt man dem Hydrogel im Schritt b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und/oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ im Bereich von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu.

- 10 Weiterhin können dem Slurry und/oder dem Hydrogel große organische Moleküle, beispielsweise Polymere, Hydroxycellulose, Polyethylenglycol, Polyamine, anionische und/oder kationische Tenside zugesetzt werden, insbesondere als template zur Optimierung der Trägerstruktur durch Hohlraumbildung nach einer Calcinierung vorzugsweise in einer oxidierenden Atmosphäre.

- 15 Bevorzugt erzeugt man in Schritt c) einen wässrigen Slurry. Das Lösemittel des Hydrogels im Schritt b) und/oder des Slurries im Schritt c) kann jedoch wenigstens teilweise ausgetauscht werden, beispielsweise kann das Hydrogel und/oder der wässrige Slurry organische Lösemittel, beispielsweise aliphatische Alkohole, bevorzugt Toluol und/oder ein Methanol-Glycerol Gemisch aufweisen. Ein Austausch des Lösemittels umfasst vorzugsweise einen Austausch von bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrogels und/oder des Slurries, Wasser.

- 20 Vorzugsweise weist das Hydrogel im Schritt b) und/oder der Slurry im Schritt c) wenigstens einen Wassergehalt im Bereich von 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrogels und/oder des Slurries, auf. Ein Sprühtrocknen der Trägerpartikel erfolgt beispielsweise bevorzugt aus einer wässrigen Lösung, es kann jedoch vorteilhaft sein, das Lösemittel vor einem Sprühtrocknen wenigstens teilweise auszutauschen.

- 25 Der pH-Wert des Hydrogels im Schritt b) und/oder des Slurries im Schritt c) kann variieren, bevorzugt liegt der pH-Wert des Hydrogels und/oder des Slurries im neutralen bis basischen Bereich. Vorzugsweise kann der pH-Wert des Hydrogels und/oder des Slurries auf Werte im Bereich von 8 bis 11 eingestellt werden, bevorzugt liegt der pH-Wert des Slurries nach der Einstellung im Bereich von 8 bis 10. Die Einstellung des pH-Wert des Hydrogels und/oder des Slurries kann mit geeigneten Säuren oder Basen erfolgen, vorzugsweise ist der pH-Wert mittels NH_4OH einstellbar.

- 35 Es kann ferner vorgesehen sein, dass dem Hydrogel im Schritt b) und/oder dem Slurry im Schritt c) ein Binder zugesetzt wird, der den Teilchenbildungsprozess beispielsweise während des Sprühtrocknungsvorgangs fördern und/oder den Zusammenhalt der Partikel verbessern kann. Als Binder können besonders feine, z.B. kolloidal vorliegende, Partikel anorganischer Oxide dienen. Es können aber auch Hilfsstoffe, beispielsweise Polymerisate wie Cellulosederivate, Polystyrol und/oder Polymethylmethacrylat als Binder zugegeben werden. Vorteilhafter Weise setzt man
- 40 dem Hydrogel im Schritt b) und/oder dem Slurry im Schritt c) Hydroxymethylcellulose, bevorzugt

im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu.

Vorteilhafter Weise kann die Viskosität des Slurries im Schritt c) modifiziert werden. Eine Erhöhung der Viskosität des Slurries ist beispielsweise durch Zugabe von Verbindungen der Erdalkalimetalle, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide und/oder Oxide von Erdalkalimetallen, beispielsweise von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid einstellbar. Vorzugsweise setzt man im Schritt c) dem Slurry $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und/oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ im Bereich von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu. Die Viskosität des Slurries ist beispielsweise wesentlich für die Partikelgröße der durch Sprühtrocknen erzeugbaren Trägerpartikel.

Wesentlich für die Herstellung des Trägers für Katalysatoren ist der Feststoffgehalt des Slurries. Üblicherweise werden hohe Feststoffgehalte im Bereich von 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, verwendet. Erfindungsgemäß stellt man im Schritt c) den Feststoffgehalt des Slurries vor der Trocknung auf ≤ 20 Gew.-%, bevorzugt ≤ 15 Gew.-%, weiterhin bevorzugt ≤ 12 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.-%, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 8 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, ein.

Überraschender Weise führt ein geringer Feststoffgehalt des Slurries zu Trägerpartikeln, die besonders vorteilhafte Partikeldurchmesser aufweisen.

Die Größe der Partikel kann vor dem Trocknen erneut kontrolliert werden, beispielsweise kann der Slurry filtriert und/oder gesiebt werden, beispielsweise über ein Sieb geeigneter Größe.

Die Reihenfolge der Verfahrensschritte a) bis d) ist erfindungsgemäß nicht auf die beschriebene Reihenfolge festgelegt, bevorzugt ist jedoch, dass die Schritte in der angegebenen Reihenfolge durchgeführt werden.

Das Trocknen des das feinpartikuläre Hydrogel umfassenden Slurries unter Erhalt des Trägers erfolgt vorzugsweise durch Sprühtrocknung. Es kann jedoch auch erfindungsgemäß bevorzugt sein, das Trocknen durch andere Verfahren, beispielsweise durch thermisches Trocknen, Trocknen im Vakuum und/oder durch Extraktion des Wassers mittels eines organischen Lösemittels durchzuführen. Weiterhin ist das Trocknen des das feinpartikuläre Hydrogel umfassenden Slurries auch mittels einer Kombination geeigneter Verfahren durchführbar. Weiterhin können beispielsweise die sprühgetrockneten Trägerteilchen zusätzlich thermisch getrocknet werden. Bevorzugt ist das Trocknen des das feinpartikuläre Hydrogel umfassenden Slurries mittels Sprühtrocknung durchführbar.

Die Trägerpartikel sind vorzugsweise durch Sprühtrocknen des das feinpartikuläre Hydrogel umfassenden Slurries herstellbar. Die Bedingungen des Sprühtrocknens können in weiten Bereichen variiert werden. Die Eigenschaften der Trägerpartikel nach dem Sprühtrocknen sind weitgehend durch die Eigenschaften des Slurries festgelegt, somit sind die einzelnen Sprühparameter für die Eigenschaften der Träger weitgehend unkritisch. Die Einstellung der Sprühparameter zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften der Trägerpartikel, wie Temperatur, Gasmenge, Gaseintritts- und -austrittstemperatur und/oder Anfangs- und Endfeuchte, sind dem Fachmann bekannt und werden den Eigenschaften des Gerätes entsprechend ausgewählt.

Die vorzugsweise mittels Sprühtrocknen herstellbaren Trägerpartikel weisen in der Regel eine sphäroidische, d.h. kugelähnliche, Gestalt auf. Die gewünschte mittlere Partikelgröße der Träger nach dem Sprühtrocknen ist in weiten Bereichen variierbar und kann entsprechend der Verwendung der Träger angepasst werden. Die mittlere Partikelgröße der Träger kann somit beispielsweise entsprechend verschiedenen Verfahren der Polymerisation eingestellt werden.

Bevorzugt weisen die vorzugsweise mittels Sprühtrocknung erzeugbaren Trägerpartikel eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 1 μm bis 350 μm , bevorzugt im Bereich von 30 μm bis 150 μm und besonders bevorzugt im Bereich von 40 μm bis 100 μm auf. Besonders bevorzugt weisen die vorzugsweise mittels Sprühtrocknung erzeugbaren Trägerpartikel eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 30 μm bis 90 μm , weiterhin bevorzugt im Bereich von 40 μm bis 70 μm , ferner bevorzugt im Bereich von 40 μm bis 50 μm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 40 μm bis 55 μm , auf.

Besonders bevorzugt weisen 70 Vol.-% bis 90 Vol.-% der Trägerpartikel, bevorzugt 80 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine mittlere Partikelgröße im Bereich von $\geq 40 \mu\text{m}$ und $\leq 90 \mu\text{m}$ auf.

Trägerpartikel, welche vorzugsweise zur Polymerisation in Slurry-Polymerisations-Verfahren verwendbar sind, können bevorzugt mittlere Partikelgrößen bis zu 350 μm aufweisen, bevorzugt weisen sie eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 30 μm bis 150 μm auf. Trägerpartikel, welche vorzugsweise zur Polymerisation in Gasphasenwirbelschicht-Verfahren verwendbar sind, weisen bevorzugt eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 30 μm bis 120 μm auf.

Trägerpartikel, welche vorzugsweise zur Polymerisation in Suspensions-Verfahren verwendbar sind, weisen bevorzugt eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 30 μm bis 300 μm auf, Trägerpartikel, welche vorzugsweise zur Polymerisation in Schleifen-Verfahren verwendbar sind, weisen bevorzugt eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 30 μm bis 150 μm auf.

Trägerpartikel, beispielsweise verwendbar für die Polymerisation in Festbettreaktoren, weisen vorzugsweise mittlere Partikelgrößen von $\geq 100 \mu\text{m}$, bevorzugt von $\geq 300 \mu\text{m}$, weiterhin

bevorzugt im Bereich von 1 mm bis 10 mm, besonders bevorzugt in Bereich von 2 mm bis 8 mm und noch bevorzugter im Bereich von 2,5 mm bis 5,5 mm auf.

- 5 Vorzugsweise weisen 10 Vol.-% bis 90 Vol.-% der in Schritt d) erzeugbaren Trägerpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 40 \mu\text{m}$ und $\leq 120 \mu\text{m}$ auf, bevorzugt weisen 30 Vol.-% bis 80 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 30 \mu\text{m}$ bis $\leq 70 \mu\text{m}$, auf. Bevorzugt sind Partikelgrößen der Trägerpartikel im Bereich von $\geq 30 \mu\text{m}$ bis $\leq 70 \mu\text{m}$.

- 10 Vorzugsweise weisen in Schritt d) erzeugbare Trägerpartikel, eine Verteilung der Partikelgrößen, insbesondere des Sprühturmaustrags, auf, wobei ≥ 90 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, Partikel mit einer Größe im Bereich von $\geq 16 \mu\text{m}$ bis $\leq 500 \mu\text{m}$, ≥ 75 Vol.-% der Partikel mit einer Größe im Bereich von $\geq 32 \mu\text{m}$ bis $\leq 200 \mu\text{m}$ und ≥ 30 Vol.-% der Partikel mit einer Größe im Bereich von $\geq 48 \mu\text{m}$ bis $\leq 150 \mu\text{m}$ umfassen.

- 15 Besonders vorteilhaft weisen die Trägerpartikel nach der Trocknung, insbesondere nach der Sprühtrocknung, einen geringen Feinanteil auf. Unter dem Feinanteil der Trägerpartikel wird der Anteil an Trägerpartikeln verstanden, der eine Partikelgröße kleiner als $25 \mu\text{m}$, bevorzugt kleiner als $22 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt kleiner als $20,2 \mu\text{m}$ aufweist. Vorteilhafter Weise weisen nach
- 20 dem Trocknen ≤ 5 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 25 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 22 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 20,2 \mu\text{m}$ auf. Bevorzugt weisen ≤ 3 Vol.-%, besonders bevorzugt ≤ 2 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 25 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis ≤ 22
- 25 μm , besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 20,2 \mu\text{m}$ auf. Vorzugsweise weisen ≤ 5 Vol.-%, bevorzugt ≤ 2 Vol.-%, der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 10 \mu\text{m}$, auf.

- 30 Weiterhin weisen vorzugsweise ≤ 30 Vol.-%, bevorzugt ≤ 20 Vol.-%, besonders bevorzugt ≤ 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt ≤ 10 Vol.-%, der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 32 \mu\text{m}$, auf.

- 35 Ein hoher Feinanteil der Trägerpartikel kann im Folgenden zu einem hohen Feinanteil der unter Verwendung dieser Träger erzeugten Polymerisate führen. Somit wird ein großer Vorteil der erfindungsgemäßen Träger dadurch verwirklicht, dass die Trägerpartikel insbesondere nach einer Sprühtrocknung einen geringen Feinanteil aufweisen.

- 40 Es wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäß herstellbaren Trägerpartikel sehr kompakte Trägerpartikel ergeben, die nach Aufbringen von Katalysatorverbindungen in

Polymerisationsreaktionen eine überraschend hohe Aktivität aufweisen können, ohne dass die Trägerpartikel eine möglichst hohe Fragilität, wie im Stand der Technik bevorzugt, aufweisen.

Die erfindungsgemäß herstellbaren Trägerpartikel weisen ein Porenvolumen auf, welches vorzugsweise im Bereich von 0,2 ml/g bis $\leq 1,6$ ml/g liegt, bevorzugt weisen die Trägerpartikel ein Porenvolumen im Bereich von 0,5 ml/g bis $\leq 1,4$ ml/g auf, besonders bevorzugt liegt das Porenvolumen im Bereich von 0,8 ml/g bis 1,35 ml/g.

Die erfindungsgemäß herstellbaren Trägerpartikel weisen einen Porendurchmesser auf, welcher vorzugsweise im Bereich von 10 Å bis ≤ 200 Å liegt, bevorzugt weisen die Trägerpartikel ein Porenvolumen im Bereich von 20 Å bis ≤ 150 Å auf, besonders bevorzugt liegt das Porenvolumen im Bereich von 50 Å bis 130 Å.

Auf granulären Trägern basierende Katalysatoren weisen häufig eine geringere Produktivität im Vergleich zu sprühgetrockneten Trägern auf. Weiterhin weisen granuläre Träger vielfach eine höhere Festigkeit auf als sprühgetrocknete Träger. Der überraschende Vorteil der erfindungsgemäß herstellbaren Träger gegenüber granulären Trägern liegt darin, dass diese in besonders bevorzugten Ausführungsformen eine höhere katalytischen Aktivität als granuläre Träger bei einer vergleichbaren Festigkeit aufweisen.

Die Oberfläche des anorganischen Trägers kann ebenfalls in weiten Bereichen durch das Trocknen, insbesondere durch das Verfahren der Sprühtrocknung, variiert werden. Vorzugsweise erzeugt man Partikel des anorganischen Trägers, insbesondere eines Sprühturmaustrages, welche eine Oberfläche im Bereich von 100 m²/g bis 1000 m²/g, bevorzugt im Bereich von 150 m²/g bis 700 m²/g und besonders bevorzugt im Bereich von 200 m²/g bis 500 m²/g aufweisen. Bevorzugt weisen Träger, die für die Polymerisation verwendbar sind, eine Oberfläche im Bereich von 200 m²/g bis 500 m²/g auf. Die spezifische Oberfläche der Trägerpartikel bezieht sich auf die Oberfläche der Trägerpartikel, die mittels Stickstoffadsorption gemäß der BET Technik bestimmt wurde.

Das Litergewicht der anorganischen Träger für Katalysatoren liegt bevorzugt im Bereich von 250 g/l bis 1200 g/l, wobei das Litergewicht abhängig von dem Wassergehalt des Trägers variieren kann. Vorzugsweise liegt das Litergewicht für wasserhaltige Trägerpartikel im Bereich von 500 g/l bis 1000 g/l, weiterhin bevorzugt im Bereich von 600 g/l bis 950 g/l und besonders bevorzugt im Bereich von 650 g/l bis 900 g/l. Für Träger, die kein Wasser oder einen sehr geringen Wassergehalt aufweisen, liegt das Litergewicht bevorzugt bei 250 g/l bis 600 g/l.

Vorzugsweise stellt man den erfindungsgemäßen Träger auf Basis eines Kieselsäure-Hydrogels her. Folglich umfasst der Träger bevorzugt einen hohen Anteil an SiO₂. Vorzugsweise liegt der Siliciumgehalt des Trägers im Bereich von ≥ 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von ≥ 15 Gew.-%

%, weiterhin bevorzugt im Bereich von ≥ 20 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 25 Gew.-%, ferner besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 30 Gew.-%, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers.

5

Dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry auf Basis des feinpartikulären Hydrogels, vorzugsweise Kieselsäure-Hydrogels, kann Aluminium zugesetzt werden, bevorzugt ausgewählt aus Verbindungen aus der Gruppe umfassend Al_2O_3 , AlPO_4 und/oder AlOOH .

10

Vorzugsweise liegt der Aluminiumgehalt des Trägers im Bereich von ≥ 5 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von ≥ 10 Gew.-%, weiter bevorzugt im Bereich von ≥ 15 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von ≥ 20 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 25 Gew.-%, ferner besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 30 Gew.-%, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers.

15

Dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry auf Basis des feinpartikulären Hydrogels, vorzugsweise Kieselsäure-Hydrogels, können ferner Zirkonverbindungen zugesetzt werden, vorzugsweise ausgewählt aus Verbindungen aus der Gruppe umfassend Zirkonhydroxid,

20

Zirkonoxid/-hydroxid, ZrO_2 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$ und/oder $\text{Zr}(\text{OOCR})_4$, wobei R vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl mit C_1 bis C_{20} , wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl und/oder Phenyl. Die Zirkonverbindungen können mit dem Hydrogel und/oder dem Slurry vermahlen werden und/oder getrennt, vorzugsweise nass, vermahlen werden.

25

Vorzugsweise liegt der Zirkongehalt des Trägers im Bereich von $\geq 0,1$ Gew.-% bis ≤ 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,5$ Gew.-% bis ≤ 5 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von ≥ 1 Gew.-% bis ≤ 4 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 2 Gew.-% bis ≤ 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers.

30

Dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry auf Basis des feinpartikulären Hydrogels, vorzugsweise Kieselsäure-Hydrogels, kann weiterhin Titan zugesetzt werden, vorzugsweise ausgewählt aus Verbindungen aus der Gruppe umfassend Titanhydroxid,

35

Titanoxid/-hydroxid, TiO_2 , $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ und/oder $\text{Ti}(\text{OOCR})_4$, wobei R vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl mit C_1 bis C_{20} , wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl und/oder Phenyl. Die Titanverbindungen können mit dem Hydrogel und/oder dem Slurry vermahlen werden und/oder getrennt, vorzugsweise nass, vermahlen werden.

40

Vorzugsweise liegt der Titangehalt des Trägers im Bereich von $\geq 0,1$ Gew.-% bis ≤ 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,5$ Gew.-% bis ≤ 5 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von ≥ 1 Gew.-% bis ≤ 4 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 2 Gew.-% bis ≤ 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers.

Die erfindungsgemäßen Träger für Katalysatoren sind für vielfältige Anwendungen geeignet, beispielsweise als Träger für Hydrierungskatalysatoren, als Träger für Dehydrierungskatalysatoren und/oder als Träger für Festbettkatalysatoren. Beispielsweise sind die erfindungsgemäßen Träger für Katalysatoren für Hydrierungskatalysatoren auf Basis von imprägnierten Rutheniumverbindungen für die Hydrierung von aromatischen Ringen zu aliphatischen Ringen in Anwesenheit von polaren funktionellen Gruppen geeignet. Vorzugsweise sind erfindungsgemäße Träger für Katalysatoren zur Herstellung geträgerter Katalysatoren für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen verwendbar. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger weisen eine hohe mechanische Festigkeit auf und sind insbesondere auch für die Verwendung in Wirbelschichtreaktoren und/oder gerührten Gasphasenreaktoren geeignet.

Die erfindungsgemäßen Träger sind jedoch nicht auf Anwendungen, die das Aufbringen von Katalysatorverbindungen umfassen, beschränkt. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Träger ebenso für das Aufbringen von Stoffen geeignet sein, die keine katalytische Aktivität aufweisen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Träger ebenso für den Einsatz in Anwendungen der modernen organischen Synthese und industriellen Verfahren als Katalysator geeignet sein. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Träger selbst als Katalysatoren, beispielsweise in organischen Reaktionen verwendbar, d. h. der Träger kann katalytische Eigenschaften aufweisen.

Die geträgerten Katalysatoren sind beispielsweise dadurch herstellbar, dass man einen oder mehrere Katalysatorverbindungen sowie optional Aktivatoren auf einen erfindungsgemäßen Träger aufbringt. Erfindungsgemäße Träger sind besonders bevorzugt mit einem für die Polymerisation von Olefinen geeigneten Katalysator verwendbar. Als Katalysatoren sind hierbei besonders bevorzugt Katalysatoren ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ziegler-Natta Katalysatoren, Phillips-Katalysatoren, vorzugsweise auf der Basis von Chromoxiden und/oder Katalysatorsystemen mit einem einheitlich definierten aktiven Zentrum, sogenannte Single-Site-Katalysatoren, welche einen Metallkomplex, beispielsweise Metallocene, Chrom-, Eisen-, Cobalt-, Vanadium-, Nickel-, Palladium- Systeme, sonstige Übergangsmetall-Systeme und/oder einen oder mehrere Aktivatorverbindungen umfassen können, verwendbar.

Geeignete Aktivatorverbindungen und/oder Cokatalysatoren können beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Aluminiumverbindungen wie cyclische und lineare Alumoxane, beispielsweise Methylaluminoxan (MAO), Elektronendonatorverbindungen, Aluminiumalkyle, Borane, Boroxine, Borate, Alkylverbindungen von Lithium, Magnesium oder Zink, siliciumorganische Verbindungen, Aktivatorverbindungen mit stärker oxidierenden Eigenschaften und/oder Mischungen davon.

Träger für Katalysatoren sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in hoher Qualität herstellbar. Ein großer Vorteil der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger für Katalysatoren ist, dass diese in bevorzugten Ausführungsformen trotz ihrer Porosität eine vorteilhafte Härte und Kompaktheit aufweisen. Die erfindungsgemäßen Träger weisen vorzugsweise eine geringere Zerbrechlichkeit und/oder Fragilität als die im Stand der Technik üblichen Träger auf.

Die vorteilhaften Eigenschaften der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger für Katalysatoren können dazu führen, dass beispielsweise in Polymerisationsreaktionen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Träger in Kombination mit einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen, dem Fachmann bekannten, Katalysator der Feinanteil der Polymerausbeute deutlich verringert ist. Der Feinanteil eines Polymerisates bezeichnet den Anteil, der kleiner als 250 μm ist, der Feinstanteil eines Polymerisates bezeichnet den Anteil, der kleiner als 125 μm ist. Überraschender Weise weisen die unter Verwendung erfindungsgemäß herstellbarer Träger erzeugten Polymere in bevorzugten Ausführungsformen einen überraschend geringen Anteil des Polymerisates, welcher eine Größe kleiner als 250 μm oder 125 μm umfasst, auf.

Die sehr geringen Feinanteile, die in Polymerisationsverfahren unter Verwendung der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger, erzielt werden können bedeuten einen besonderen Vorteil der vorliegenden Erfindung.

Ein geringerer Feinanteil des Polymerisats kann zu einem Polymerisationsprodukt mit verbesserten Eigenschaften, beispielsweise einer verbesserten Foliennote und/oder einem geringeren Stippenniveau der Polymerfolien, führen. Ein geringerer Feinanteil des Polymerisats kann ferner zu einer bedeutend besseren Handhabbarkeit des Polymerisationsverfahrens führen.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Träger liegt in bevorzugten Ausführungsformen darin, dass unter Verwendung der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger das Schüttgewicht der Polymerausbeute deutlich erhöht ist.

Ein weiterer großer Vorteil der erfindungsgemäßen Träger liegt in besonders bevorzugten Ausführungsformen in einer überraschend hohen Aktivität und Produktivität der auf diesen Trägern geträgerten Katalysatoren bei der Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen.

Vorteilhafter Weise können die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger Polymerisationsreaktionen mit einer hohen Aktivität und einer Polymerausbeute, die ein hohes Schüttgewicht aufweist, ermöglichen.

Das folgende Ausführungsbeispiel beschreibt eine bevorzugte Möglichkeiten der Herstellung der erfindungsgemäßen Träger.

Ausführungsbeispiel

- 5 Zur Herstellung des Hydrogels wurde eine Mischdüse, beispielsweise dargestellt in DE-A 21 03 243, mit folgenden Daten benutzt: Der Durchmesser der zylindrischen, aus einem Kunststoffschlauch gebildeten Mischkammer betrug 14 mm, die Mischraumlänge, einschließlich Nachmischstrecke, 350 mm. Nahe der stirnseitig verschlossenen Eintrittsseite der Mischkammer war eine tangentielle Einlaufbohrung von 4 mm Durchmesser für die Mineralsäure angebracht. Es
- 10 schlossen sich vier weitere Bohrungen mit ebenfalls 4 mm Durchmesser und gleicher Einlaufrichtung für die Wasserglaslösung an, wobei der Abstand der Bohrungen voneinander, in Längsrichtung der Mischkammer gemessen, 30 mm betrug. Für die primäre Mischzone war demnach das Verhältnis von Länge zu Durchmesser etwa gleich 10 : 1. Für die sich anschließende sekundäre Mischzone lag dieses Verhältnis bei 15. Als Spritzmundstück wurde ein
- 15 flachgedrücktes, leicht nierenförmig ausgebildetes Rohrstück über das Austrittsende des Kunststoffschlauches geschoben.

- Beschickt wurde diese Mischvorrichtung mit 325 l/h 33- gewichtsprozentiger Schwefelsäure von 20°C mit einem Betriebsdruck von ca. 3 bar sowie 1100 l/h Wasserglaslösung, herstellbar aus
- 20 technischem Wasserglas mit 27 Gew.-% SiO_2 und 8 Gew.-% Na_2O durch Verdünnung mit Wasser, mit einem Litergewicht von 1,20 kg/l und einer Temperatur von ebenfalls 20°C mit einem Druck von ebenfalls ca. 3 bar. In der mit dem Kunststoffschlauch ausgekleideten Mischkammer wurde durch fortschreitende Neutralisation ein unbeständiges Hydrosol mit einem pH- Wert zwischen 7 und 8 gebildet, das bis zur vollständigen Homogenisierung noch etwa 0,1 s in der
- 25 Nachmischzone verblieb, bevor es durch das Düsenmundstück als fächerförmiger Flüssigkeitsstrahl in die Atmosphäre gespritzt wurde. Der Strahl zerteilte sich während des Fluges durch die Luft in einzelne Tropfen, die infolge der Oberflächenspannung in eine weitgehend kugelige Form übergingen und die noch während ihres Fluges innerhalb ca. einer Sekunde zu kugelförmigen Hydrogel-Teilchen erstarrten. Die Hydrogel-Teilchen wiesen eine glatte Oberfläche
- 30 auf, waren klar und wiesen einen Feststoffgehalt von etwa 17 Gew.-%, berechnet als SiO_2 , auf.

- Die Hydrogel-Teilchen wiesen folgende Kornverteilung auf: 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% im Bereich von > 8 mm, 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% im Bereich von 6 mm bis 8 mm, 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% im Bereich von 4 mm bis 6 mm und 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% im Bereich von < 4 mm

- 35 Die Hydrogel-Teilchen wurden in einem Waschturm aufgefangen, der nahezu vollständig mit Hydrogel-Teilchen gefüllt war, und in dem die Kugeln sofort ohne Alterung mit ca. 50°C warmem, schwach ammoniakalischem Wasser in einem kontinuierlich verlaufenden Gegenstromprozess salzfrei gewaschen wurden.

Verwendet wurden Hydrogelkugeln bis 20 mm. Der Feststoffgehalt von 5 gleichen Ansätzen des gewaschenen Kieselsäure-Hydrogels wurde jeweils mit vollentsalztem Wasser auf ca. 10 Gew.-%, berechnet als SiO_2 , eingestellt. Die Ansätze 1 bis 5 des Hydrogels wurden jeweils getrennt voneinander in einer handelsüblichen Mühle vorzerkleinert. Nachfolgend wurden die Ansätze 1 bis 5 des Hydrogels jeweils getrennt voneinander in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle sehr fein vermahlen. Die für die Ansätze 1 bis 5 erhaltenen Partikelgrößen sind in der Tabelle I angegeben. Hierbei haben X 10, X 50, X 90 jeweils die Bedeutung, dass 10 Vol.-%, 50 Vol.-%, bzw. 90 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, kleiner als die angegebene Partikelgröße sind.

Tabelle I

	X 10 μm	X 50 μm	X 90 μm	Feststoffgehalt [Gew.-%]
Ansatz 1	1,86	5,46	13,63	10,64
Ansatz 2	2,07	6,28	15,74	10,3
Ansatz 3	2,06	6,24	15,75	10,78
Ansatz 4	2,13	6,39	16,15	10,69
Ansatz 5	2,22	6,6	16,71	11,14

Zu Ansatz 1 des feinpartikulären Kieselsäure-Hydrogels aus Schritt b) wurden 1,1 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, Hydroxymethylcellulose (Walocel, erhältlich bei der Firma Wolff) gegeben. Zu Ansatz 2 wurden 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, Hydroxymethylcellulose (Walocel, erhältlich bei der Firma Wolff) und AlOOH berechnet als 6 Gew.-% Al_2O_3 , bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, gegeben. Zu Ansatz 3 wurde AlOOH berechnet als 6 Gew.-% Al_2O_3 , bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, gegeben. Zu Ansatz 4 wurde AlOOH berechnet als 12 Gew.-% Al_2O_3 , bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, gegeben. Zu Ansatz 5 wurde AlOOH berechnet als 18 Gew.-% Al_2O_3 , bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zugesetzt. Der Feststoffgehalt der Slurries wurde mit Wasser jeweils auf ca. 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, eingestellt.

Die Slurries der Ansätze 1 bis 5 wurden sprühgetrocknet. Die sprühgetrockneten Ansätze wurden jeweils auf $< 0,4$ mm gesiebt. Die Trägerpartikel sämtlicher Ansätze wiesen eine Oberfläche im Bereich von $400 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $500 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Porendurchmesser im Bereich von 70 \AA bis 110 \AA und ein Porenvolumen im Bereich von $0,800 \text{ ml/g}$ bis $1,200 \text{ ml/g}$ auf. Eine Siebanalyse nach Coulter Counter ergab, dass der Anteil der Partikel sämtlicher Ansätze $< 20,2 \mu\text{m}$ im Bereich von weniger als 2,0 Vol.-% und der Anteil der Partikel $< 32 \mu\text{m}$ im Bereich von weniger als 20 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, lag. Die mittlere Partikelgröße lag im Bereich von $40 \mu\text{m}$ bis $70 \mu\text{m}$.

ANALYTIK

Die Bestimmung der Partikelgröße der Hydrogelpartikel erfolgte durch Siebanalyse mit einem Mastersizer S long bed Ver. 2.15, Malvern Instruments GmbH, unter Verwendung folgender Systemparameter: Brennweite 300RF mm, Streumodell 3SSD, Strahllänge 2,40 mm, Modul MS17.

Zur Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers der Trägerpartikel wurde durch Coulter-Counter-Analyse nach ASTM Standard D 4438 die Korngrößenverteilung der Trägerpartikel ermittelt und daraus der volumenbezogene Mittelwert (Medianwert) berechnet.

Die Bestimmung des Porenvolumens erfolgte mittels Quecksilberporosimetrie nach DIN 66133.

Die Bestimmung der Oberfläche, der Porenradien und des Porenvolumens der Trägerpartikel erfolgt mittels Stickstoffadsorption gemäß der BET Technik (S. Brunauer et al., Journal of the American Chemical Society, 60, S. 209-319, 1929).

Die Bestimmung des Silicium- und Aluminiumgehaltes der Trägerpartikel erfolgte durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren, umfassend die Schritte:
 - a) Herstellung eines Hydrogels;
 - b) Vermahlen des Hydrogels zu einem feinputikulären Hydrogel;
 - c) Erzeugung eines Slurries auf Basis des feinputikulären Hydrogels;
 - d) Trocknen des das feinputikuläre Hydrogel umfassenden Slurries unter Erhalt des Trägers für Katalysatoren,**dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt b) ein feinputikuläres Hydrogel erzeugt, wobei:
 - wenigstens 5 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 3 \mu\text{m}$; und/oder
 - wenigstens 40 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, und/oder
 - wenigstens 75 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$, aufweisen.
2. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt b) ein Hydrogel erzeugt, wobei wenigstens 90 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$ aufweisen.
3. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt b) ein feinputikuläres Hydrogel erzeugt, wobei der Feststoffgehalt des Hydrogels im Bereich von $> 0 \text{ Gew.-%}$ bis $\leq 25 \text{ Gew.-%}$, vorzugsweise im Bereich von 8 Gew.-% bis 13 Gew.-% , bevorzugt im Bereich von 9 Gew.-% bis 12 Gew.-% , berechnet als Oxid, liegt.
4. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt b) ein feinputikuläres Hydrogel erzeugt, wobei wenigstens 40 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 50 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 10 \mu\text{m}$ aufweisen.
5. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt b) ein feinputikuläres Hydrogel erzeugt, wobei wenigstens 10 Vol.-%, der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,8 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,5 \mu\text{m}$, aufweisen.

6. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry anorganische Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 und/oder Mischungen davon, zusetzt.
5
7. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry anorganische Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze, bevorzugt in einem Bereich von ≤ 10 Gew.-%, bevorzugt von ≤ 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von ≤ 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zusetzt.
10
8. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry AlOOH im Bereich von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zusetzt.
15
9. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry Verbindungen der Erdalkalimetalle, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und/oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$, bevorzugt im Bereich von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zusetzt.
20
10. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry Hydroxymethylcellulose, bevorzugt im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zusetzt.
25
11. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt c) den Feststoffgehalt des Slurries auf ≤ 20 Gew.-%, bevorzugt ≤ 15 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 8 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, einstellt.
30
12. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das Trocknen des das feinpartikuläre Hydrogel umfassenden Slurries mittels Sprühtrocknung durchführt.
35
- 40

13. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man nach dem Trocknen Trägerpartikel erhält, wobei ≤ 5 Vol.-%, vorzugsweise ≤ 2 Vol.-%, der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 25 \mu\text{m}$ aufweisen.
14. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man nach Trocknung Trägerpartikel mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von $1 \mu\text{m}$ bis $350 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $30 \mu\text{m}$ bis $150 \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt im Bereich von $40 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ erzeugt.
15. Träger für Katalysatoren herstellbar nach einem der vorherigen Ansprüche.
16. Träger für Katalysatoren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Siliciumgehalt des Trägers im Bereich von ≥ 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von ≥ 25 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers, liegt.
17. Träger für Katalysatoren nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Aluminiumgehalt des Trägers im Bereich von ≥ 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von ≥ 25 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 30 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers, liegt.
18. Verwendung des Trägers für Katalysatoren nach einem der Ansprüche 15 bis 17 als Katalysator.
19. Verwendung des Trägers für Katalysatoren nach einem der Ansprüche 15 bis 17 zur Herstellung geträgerter Katalysatoren für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Trägers für Katalysatoren, umfassend die Schritte:

- 5 a) Herstellung eines Hydrogels;
 b) Vermahlen des Hydrogels zu einem feinputikulären Hydrogel;
 c) Erzeugung eines Slurries auf Basis des feinputikulären Hydrogels;
 d) Trocknen des das feinputikuläre Hydrogel umfassenden Slurries unter Erhalt des Trägers für Katalysatoren,

10 wobei man im Schritt b) ein feinputikuläres Hydrogel erzeugt, wobei:

- wenigstens 5 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 3 \mu\text{m}$; und/oder
- wenigstens 40 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, und/oder
- wenigstens 75 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$,

aufweisen.